

SPECIFICATION

TITLE OF THE INVENTION

Mesoporous Silica and Process for Producing the Same

BACKGROUND OF THE INVENTION

[Technical Field of the Invention]

本発明は、塩基性シランを用いることを特徴とするアニオン界面活性剤が構成する自己組織体の構造をテンプレートとするメソポーラスシリカ及びその製造方法に関する。

[Related Art]

界面活性剤ミセルを鋳型に用いて、MCM-41に代表されるメソポーラスシリカは、高い比表面積、均一な細孔径を有し、その構造的特徴から様々な分野に応用されている。現在までにカチオン性または非イオン性界面活性剤によるメソポーラスシリカの合成法が確立されている（特開2001-261326号公報）。

アニオン性の界面活性剤は、他の3種の界面活性剤に比較して、汎用性が高く、価格や種類の多様性の点でメリットがある。しかしながら、アニオン界面活性剤をテンプレートとするメソポーラス金属酸化物については3種の界面活性剤と同様な方法では鉄、ニッケル、コバルト等の酸化物において、メソポーラス構造としては3次的に不安定なラメラ構造体の生成が報告されているが（辰巳敬ら、Materials Integration, P.50, Vol.13, No.10 (2000), and Q. Huo, G. D. Stuckyら、Chem. Mater, 1994, 6, 1176-1191）、これを用いたシリカの報告例は見られず、実質的にはアニオン性界面活性剤によるメソポーラスシリカは合成が出来ていなかった。これは、シリケートモノマーとアニオン界面活性剤との親和性の無さが原因で、アニオン界面活性剤が自己組織化するアルカリ性ではシリケ

ートモノマーの重合がミセルあるいは自己組織体界面で起こらず、溶媒バルク中で反応が進行するためと考えられる。このため生成したシリケートは界面活性剤の存在しないアルカリ条件下での重合と同様に不定形構造体のみが得られると考えられる。

SUMMARY OF THE INVENTION

[Problems to be Solved by the Invention]

本発明の課題は、シリケートモノマーと親和性の著しく低いアニオン界面活性剤ミセルによるメソポーラスシリカを合成することである。

[Means to Solve the Problems]

本発明者は前項記載の目的を達成すべく鋭意研究の結果、塩基性シランによりアニオン界面活性剤ミセルとシリケートモノマーとの親和性を高めることができ、延いては、上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記の態様を含む。

1) 下記一般式(1)で表されるものであることを特徴とするアニオン界面活性剤ミセルによるメソポーラスシリカ作成用途の塩基性シラン。



上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基または水素原子を表わし、そしてXは直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を示す。 R^4 が炭素原子数0の場合、成分(C)の塩基性シランは1級、2級および3級アミンに相当する。

2) 下記(A)、(B)および(C)の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ複合体。

(A) アニオン界面活性剤

(B) シリケートモノマー

(C) 塩基性シラン

3) 該成分 (C) が前記 1) 記載の塩基性シランであることを特徴とする前記
2) 記載のメソポーラスシリカ複合体。

4) 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とする
メソポーラスシリカ外殻。

(A) アニオン界面活性剤

(B) シリケートモノマー

(C) 塩基性シラン

5) 該成分 (C) が前記 1) 記載の塩基性シランであることを特徴とする前記
4) 記載のメソポーラスシリカ外殻。

6) 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とする
メソポーラスシリカ。

(A) アニオン界面活性剤

(B) シリケートモノマー

(C) 塩基性シラン

7) 該成分 (C) が前記 1) 記載の塩基性シランであることを特徴とする前記
6) 記載のメソポーラスシリカ。

8) 前記 (A)、(B) および (C) の成分を水またはこれと相溶性のある有
機溶媒と水との混合溶媒中で混合することを特徴とするメソポーラスシリカ複合
体の製造方法。

9) 前記 8) の方法で得られるメソポーラスシリカ複合体を酸性水溶液、水と
相溶性のある有機溶媒またはその水溶液で洗浄して成分 (A) のアニオン界面活
性剤を除去することを特徴とするメソポーラスシリカ外殻の製造方法。

10) 前記 8) の方法で得られるメソポーラスシリカ複合体を焼成することを
特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

11) 前記 9) の方法で得られるメソポーラスシリカ外殻を焼成することを特
徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

【図 1】

本発明の 3 つの材料並びにメソポーラスシリカ複合体、メソポーラスシリカ外殻およびメソポーラスシリカの関係を例示する。

【図 2】

メソポーラスシリカ複合体、メソポーラスシリカ外殻およびメソポーラスシリカの X 線回折図を示す。

【図 3】

メソポーラスシリカ外殻およびメソポーラスシリカの N_2 吸着・脱着等温曲線を示す。なお、細孔径分布を併示する。

【図 4】

メソポーラスシリカの X 線回折パターンを示す。

【図 5】

メソポーラスシリカの N_2 吸着等温線を示す。

【図 6】

メソポーラスシリカの細孔分布曲線を示す。

【図 7】

メソポーラスシリカの X 線回折パターンを示す。

【図 8】

メソポーラスシリカの N_2 吸着等温線を示す。

【図 9】

メソポーラスシリカの細孔分布曲線を示す。

【Fig. 10】

アミノ基とアニオン界面活性剤の末端基の相互作用の 2 型を示す。

【Fig. 11】

焼成メソポーラスシリカの XRD パターンを示す。

【Fig. 12】

図 11 に示すメソポーラスシリカの N_2 吸着・脱着等温線と細孔分布曲線を示す。

す。

【Fig. 13】

抽出AMS-3シリカのNMRスペクトルを示す。

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用される成分(A)のアニオン界面活性剤には、特別の制限は無く、以下に例示説明する種々のアニオン界面活性剤が使用できる。

カルボン酸塩型陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルカルボン酸塩型、N-アシルアミノカルボン酸塩型、エーテルカルボン酸塩型等の界面活性剤が挙げられる。

アルキルカルボン酸塩型陰イオン界面活性剤において、そのアルキル基は、炭素原子数6~22の飽和又は不飽和脂肪酸のアルキル基であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの単一組成の脂肪酸が挙げられ、この他にヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、パーム油脂肪酸などの天然より得られる混合脂肪酸あるいは合成により得られる脂肪酸(分岐脂肪酸を含む)によるアルキル基であってもよい。また、本発明におけるアルキル基としては水素を任意の割合でフッ素に置換したフルオロアルキル基でもよい。

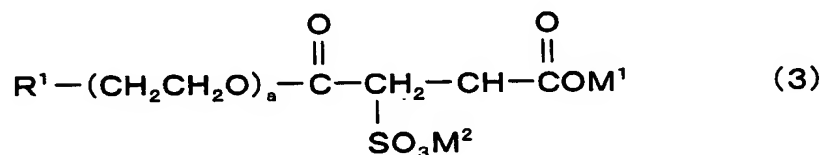
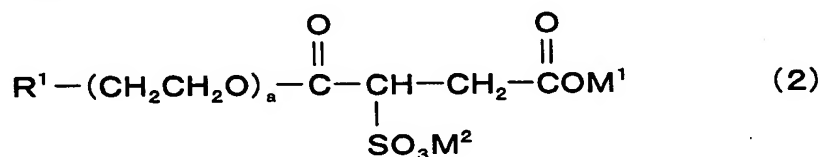
N-アシルアミノカルボン酸塩型陰イオン界面活性剤において、そのアシル基は、炭素原子数8~22の飽和又は不飽和脂肪酸のアシル残基であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの単一組成の脂肪酸のアシル残基が挙げられ、この他にヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、パーム油脂肪酸などの天然より得られる混合脂肪酸あるいは合成により得られる脂肪酸(分岐脂肪酸を含む)によるアシル残基であってもよい。そして、これが結合するアミノカルボン酸は、例えば、グルタミン酸、アスパラギン酸、システイン酸、ホモシステイン

酸などの酸性アミノ酸、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、トリプトファン、ザルコシン、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、 ϵ -アミノカプロン酸、セリン、ホモセリン、チロシン、プロリン、ヒドロキシプロリン、シスチン、システイン、メチオニンなどの中性アミノ酸、リジン、オルニチン、アルギニンなどの塩基性アミノ酸等である。これらのアシルカルボン酸は、光学活性体及びラセミ体のいずれも用いることができる。

また、エーテルカルボン酸塩型陰イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリグリセリルアルキルエーテル酢酸塩などが挙げられ、具体的には例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸塩などが挙げられる。

スルホン酸塩型陰イオン界面活性剤としては、例えば、スルホコハク酸塩型陰イオン界面活性剤、アルキルスルホン酸塩型、エステルスルホン酸塩型、N-アシルアミノスルホン酸塩型などの一塩基酸タイプ有機スルホン酸塩型陰イオン界面活性剤、等が挙げられる。

上記スルホコハク酸塩型陰イオン界面活性剤は、次の一般式(2)または(3)で表される、高級アルコールもしくはそのエトキシレートのスルホコハク酸エステル又は高級脂肪酸アミド由来のスルホコハク酸エステルあるいはこれらの塩が挙げられる。



上記式中、 R^1 は、 $\text{R}^2-\text{O}-$ 、又は $\text{R}^3-\text{CONH}-$ を示し（ここに、 R^2 は炭素原子数8～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルケニル基を、そして R^3 は炭素原子数7～21の直鎖又は分岐鎖のアルキルまたはアルケニル基を示す

)、 M^1 及び M^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム及び有機アンモニウムから選ばれる陽イオンを示し、そして a は0～20の整数を示す。

具体的には、例えば、ウンデシレノイルアミドエチルスルホコハク酸塩、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステル塩、スルホコハク酸ラウリル塩、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル塩、オレイン酸アミドスルホコハク酸塩などが挙げられる。

また、上記一塩基酸タイプ有機スルホン酸塩型陰イオン界面活性剤としては、炭素原子数8～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルケニルスルホン酸塩、炭素原子数10～16の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、及びアシル基が炭素原子数8～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和脂肪酸残基であるN-アシルスルホン酸塩又はO-アシルスルホン酸塩である。

具体例を挙げると、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アシルメチルタウリン塩、イセチオン酸脂肪酸エステル塩、 α -スルホン化脂肪酸エステル塩などである。

硫酸エステル塩型陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸塩、エーテル硫酸塩などの界面活性剤が挙げられる。

上記アルキル硫酸塩型陰イオン界面活性剤は、炭素原子数8～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の高級アルコールと硫酸とのエステルの塩であり、例えば、ラウリル硫酸塩、ミリスチル硫酸塩、オレイル硫酸塩などが挙げられる。

また、上記エーテル硫酸塩型陰イオン界面活性剤は、前記アルキル硫酸塩のアルキレンオキサイド付加型であり、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンオレオイルエーテル硫酸塩などが挙げられる。

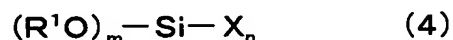
リン酸塩型陰イオン界面活性剤としてはモノアルキル若しくはモノアルケニルリン酸塩、ジアルキル若しくはジアルケニルリン酸塩が挙げられ、アルキル若しくはアルケニル基としては、炭素原子数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸のアルキル若しくはアルケニル残基であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、バル

ミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの単一組成の脂肪酸のアルキル若しくはアルケニル残基が挙げられ、この他にヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、パーム油脂肪酸などの天然より得られる混合脂肪酸あるいは合成により得られる脂肪酸（分岐脂肪酸を含む）によるアルキル若しくはアルケニル残基であってもよい。

これら各種陰イオン界面活性剤の塩基成分としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールなどの有機アミン、アンモニアなどの無機アミン及びリジンオルニチン、アルギニンなどの塩基性アミノ酸、等が挙げられる。これら塩基成分は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

本発明に使用する成分（B）のシリケートモノマーは、アルコキシシラン（ケイ素アルコキシド）あるいは水ガラス、コロイダルシリカ、煙状シリカ、沈降シリカなどである。これらの中では、アルコキシシラン、水ガラスおよびコロイダルシリカが好ましく、さらにこれらの中ではアルコキシシランが好ましい。

アルコキシシランは、下記一般式（4）で示される。



ここに、 m は2～4の整数、 n は0～2の整数、 $m+n=4$ 、そして X は水素原子または R^2 を表す。 R^1 および R^2 は直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルキレン基またはアラルキル基を表す。例えば、 R^1 または R^2 として、水素、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルコキシシラン等が使用できる。それらの中では $R^1=R^2$ =メチルまたはエチル基のアルコキシシラン、が好ましく、 $R^1=R^2$ =エチル基であるオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）がより好ましい。

本発明に使用される成分（C）の塩基性シランは、例えば、アミノ基含有アル

コキシシランで、これらの中では、例えば、下記一般式(1)で表される末端アミノアルキルトリアルコキシシランあるいは末端4級アルキルアンモニウムトリアルコキシシランが好ましく、さらにこれらの中では3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)、あるいは3-トリメチルアンモニウムプロピルトリエトキシシラン(TMATES)が好ましい。



上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基または水素原子を表わし、そしてXは直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を示す。

R^1 の炭素原子数は、特に制限しないが、反応のし易さと脱離物がミセル構造を阻害しない見地から、好ましくは0～10である(0はHであることを示す)。 R^2 および R^3 の炭素原子数は、アニオン界面活性剤のマイナスチャージと静電相互作用しなくてはならないので、0～10とすることができ、好ましくは0～5である(0はHであることを示す)。そして、 R^4 の炭素原子数は同じく0～10とすることができ、好ましくは0～5である。 R^4 が炭素原子数0の場合、成分(C)の塩基性シランは1級、2級および3級アミンであり、 R^4 の炭素原子数が1～10の場合成分(C)の塩基性シランは4級アンモニウムであり、通常、塩酸塩、臭素酸塩、酢酸塩などとして存在する。また、Xとしては、空間制御の観点が必要であり、様々な構造を取って構わない。炭素鎖とした場合の炭素原子数は、特に制限を設けないが、ミセル構造とシリカ層との空間制御と構造固定の見地から、好ましくは1～10である。

これらの材料を使用して製造されるメソポーラスシリカ複合体、メソポーラスシリカ外殻およびメソポーラスシリカの関係を図1に例示する。

メソポーラスシリカ複合体の製造方法は、通常の成分(A)、(B)および(C)の溶媒中での混合法が利用できる。一般的には成分(A)を溶媒に溶解した

ものに成分（B）と成分（C）とを混合した後一定時間所定の温度において静置することにより製造される。

メソポーラスシリカ複合体の製造に使用される溶媒としては、通常水またはこれと相溶性のある有機溶媒と水との混合物を含む溶媒を使用することができ、成分（A）のアニオン界面活性剤の自己組織体生成を促進する観点で、好ましくは水単独ないしはアニオン界面活性剤の溶解性向上のための各種アルコール類との混合溶媒であり、より好ましくは水単独、水-エタノールまたは水-メタノールの混合溶媒である。

メソポーラスシリカ複合体の製造温度は、通常室温から溶媒の沸騰温度の範囲で行われ、混合および反応促進の観点で、好ましくは成分（A）のアニオン界面活性剤のクラフト温度以上であり、より好ましくは50～100℃である。

メソポーラスシリカ複合体の製造時間は、通常1～168時間の範囲で行われ、塩基性条件下でのシリケートモノマーの加水分解、縮重合の観点で、好ましくは24～96時間であり、より好ましくは48～72時間である。

メソポーラスシリカ複合体の製造pHは、通常3以下、8以上の範囲で行われ、塩基性条件下でのシリケートモノマーの加水分解、縮重合の進行促進、及び成分（C）のアミノ基がプロトン化され、成分（A）のアニオン界面活性剤の頭部と相互作用可能になるという観点で、好ましくは8以上であり、より好ましくは9～10である。

本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分（A）のアニオン界面活性剤は1種または2種以上を併用してもよく、3次元ミセル構造を取れさえすれば如何なる濃度でも選択できるが、溶液中の濃度は、通常0.01～30重量%であり、好ましくは0.2～10重量%、更に好ましくは1.2～2.0重量%である。

また、成分（A）、（B）および（C）の合計に対する成分（A）の割合は通常0.01～50モル%、好ましくは0.05～20モル%、さらに好ましくは1～10モル%である。

本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分（B）のシリケートモノマーの成分（A）、（B）および（C）の合計に対する割合は、通常0.1

～98モル%、好ましくは1～95モル%、さらに好ましくは10～90モル%である。

本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分(C)の塩基性シリカの成分(A)、(B)および(C)の合計に対する割合は、通常0.1～98モル%、好ましくは1～95モル%、さらに好ましくは10～90モル%である。

本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分(B)と(C)の合計に対する、成分(C)の割合は、1～90モル%、好ましくは5～80モル%、さらに好ましくは10～70モル%である。

また、本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分(A)に対する成分(C)の割合はモル比で0.5～20、好ましくは1～10である。

このようにして製造されるメソポーラスシリカ複合体の生成確認は、粉末X線回折により行うことができる。また、このようにして製造されるメソポーラスシリカ複合体は、酸性水溶液、水と相溶性のある有機溶媒あるいはその水溶液で洗浄して本発明のメソポーラスシリカ外殻としたり、焼成してメソポーラスシリカとする他に、水分および溶媒保持体として化粧品成分や塗料、建築材料その他各種複合材料に使用することが期待される。また、フィルムや薄膜に使用することが期待される。

メソポーラスシリカ複合体を更に、酸性水溶液、水と相溶性のある有機溶媒もしくはその水溶液で洗浄すると、メソポーラスシリカ外殻を製造することができる。

酸処理溶媒は、通常様々な溶媒が使用することができ、メソポーラスシリカ外殻の構造保持の観点で、好ましくは極性溶媒であり、より好ましくは水やアルコールである。

酸処理温度は、通常室温から溶媒の沸騰温度の範囲で行われ、メソポーラスシリカ外殻の構造保持、メソポーラスシリカ外殻の収率、及び酸処理溶媒の沸点の観点で、好ましくは室温～100℃であり、より好ましくは室温～80℃である。

酸処理時間は、通常1～72時間の範囲で行われ、メソポーラスシリカ外殻の

構造保持及びメソポーラスシリカ外殻の収率の観点で、好ましくは8～48時間であり、より好ましくは24～48時間である。

酸処理pHは、通常0～4の範囲で行われ、メソポーラスシリカ外殻の構造保持及びメソポーラスシリカ外殻の収率の観点で、好ましくは0～2であり、より好ましくは0～1である。

酸処理に使用される酸としては、通常に存在する酸を種々使用することができる。例えば、塩酸、酢酸、硝酸、硫酸、シュウ酸及びリン酸であり、メソポーラスシリカ外殻の収率の観点で、好ましくは塩酸、酢酸、硝酸及び硫酸であり、より好ましくは塩酸及び酢酸である。

このようにして製造されるメソポーラスシリカ外殻生成の確認は、粉末X線回折、窒素吸着・脱着測定、電子顕微鏡観察などにより行うことができる。また、このようにして製造されるメソポーラスシリカ外殻は、メソポーラスシリカとする他に、成分(C)のアミノ基を吸着基としアニオン界面活性剤の自己組織化構造をテンプレートとして得られたメソポーラス空間との相互作用を利用して混合物からの特定分子の吸着分離材料あるいは特定物質を吸着した複合体として使用されることが期待される。また、フィルムや薄膜に形態を変化させて使用できる可能性も期待される。

メソポーラスシリカ外殻またはメソポーラスシリカ複合体は焼成すると、メソポーラスシリカを製造することができる。

焼成温度は、通常300～900℃の範囲で行われ、メソポーラスシリカの構造保持及び界面活性剤の完全除去の観点で、好ましくは400～650℃であり、より好ましくは500～600℃である

焼成時間は、通常2～24時間の範囲で行われ、界面活性剤の完全除去の観点で、好ましくは4～12時間であり、より好ましくは6～10時間である。

このようにして製造されるメソポーラスシリカは、従来公知の製造法によるものと同じく、触媒、吸着剤等として使用することができる。

触媒や吸着剤などとして使用する場合、本発明のメソポーラス複合体、メソポーラスシリカ外殻、およびメソポーラスシリカは、差支えがなければ、それらの

2種または3種を組合せて同時に使用することができる。

EXAMPLE

以下、実施例を記載して本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下、先ず、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を用いた場合を説明する。

Example 1 メソポーラスシリカ複合体の製造

界面活性剤Sodium dodecyl sulfate（SDS）1.447 gをイオン交換水（162 g）－エタノール（46.1 g）混合溶媒に加え、均一な溶液になるまで60℃で攪拌した後、3-aminopropyltriethoxysilane（APTES）5.5 gとtetraethyl orthosilicate（TEOS）5.2 gの混合物を加えてさらに1時間攪拌した。水溶液の攪拌を止めて100℃で2日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100℃で一夜乾燥してメソポーラスシリカ複合体を得た。

図2（a）に示したように、XRDよりこの複合体は周期構造規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造であると考えられる。

Example 2 メソポーラスシリカ外殻の製造

実施例1で製造したメソポーラスシリカ複合体1 gのエタノール50 ml溶液に、35%濃塩酸5.2 gを加え、室温で2時間攪拌した。その後濾別により粉体を回収した。界面活性剤抽出除去率を向上させるためにこの操作を2回繰返した。100℃で一夜乾燥してメソポーラスシリカ外殻を得た。

図2（b）に示したように、XRDより酸処理後のサンプルは、メソポーラスシリカ複合体と同様に周期構造規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同

定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造であると考えられる。図3 (a) に示したように、酸処理後のサンプルの N_2 吸着・脱着等温線はIV型を示し、均一な細孔径分布を示した。比表面積 (BET法) 及び平均細孔径 (D-H法) はそれぞれ、 $274 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び 3.2 nm であった。また、CHNS元素分析結果より、酸処理により抽出除去できたアニオン界面活性剤、成分 (A)、は89%であった。 ^{13}C CP-MAS NMRにより 10^α 、 21^β 、 43^γ ppm に $\equiv \text{Si}-^\alpha\text{CH}_2^\beta\text{CH}_2^\gamma\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}^-$ に帰属されるC原子の共鳴ピークが観測され、アミノプロピル基がメソポーラスシリカ外殻内に分解せずに存在していることが確認できた。 N_2 吸着・脱着測定の結果を合わせれば、アミノプロピル基は酸処理後に残存しているアミノプロピル基も含有量は 3.4 mmol/g 、表面密度は 7.5 nm^{-2} であることが判明した。

これらの結果より、得られたメソポーラスシリカ外殻は成分 (C) のアミノ基を吸着基とした特定分子の吸着分離材料あるいは特定物質を吸着した複合体として使用されることが期待される。

Example 3 メソポーラスシリカの製造

実施例1で製造したメソポーラスシリカ複合体を 550°C で10時間焼成してメソポーラスシリカを得た。

図2 (c) に示したように、XRDよりメソポーラスシリカはメソポーラスシリカ複合体と同様に周期構造規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造であると考えられる。TEM像は、規則性の低いメソチャンネルの配列であるWormhole (虫食い穴) 構造を示し、XRDの結果と一致した。図3 (b) に示したように、焼成後のサンプルの N_2 吸着・脱着等温線はIV型を示し、均一な細孔径分布を示した。比表面積 (BET法) 及び平均細孔径 (D-H法) はそれぞれ、 $501 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び 3.3 nm であった。

次に、界面活性剤としてN-ラウロイル-L-グルタミン酸を用いた場合を説

明する。

Example 4

界面活性剤N-ラウロイル-L-グルタミン酸0.7 gをイオン交換水110 gに加え、均一な溶液となるまで60℃で攪拌した後、3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) を0.9 gとtetraethyl orthosilicate (TEOS) 7.5 gの混合物を加えてさらに20分間攪拌した。

水溶液の攪拌を止めて60℃で一日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100℃で一夜乾燥して多孔メソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を600℃で6時間焼成して目的のメソポーラスシリカを得た。

実施例4のメソポーラスシリカについて得られたX線回折パターンには、 $2\theta = 1 \sim 3$ の領域に見られる二本の回折ピークが観測され、それぞれ3d-Cubic $Pm\bar{3}n$ 構造の200と210に指数付けされるものである(図4)。このように、実施例4のメソポーラスシリカにおいて、3d-Cubic $Pm\bar{3}n$ 構造の三次元チャンネルが形成されていることが確認された。

また、実施例4のメソポーラスシリカについて得られた N_2 吸着等温線を図5、D-H法により求めた細孔分曲線を図6に示す。さらに、これらの測定結果に基づいて得られたBET比表面積、中心細孔直径および細孔容積はそれぞれ $963 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $750 \text{ mm}^3/\text{g}$ および2.8 nmあった。これらの結果から、実施例4のメソポーラスシリカにおいて、表面積が大きく且つ十分に均一な細孔構造が形成されていることが確認された。

Example 5

界面活性剤N-ラウロイル-L-グルタミン酸0.7 gをイオン交換水110 gに加え、均一な溶液となるまで60℃で攪拌した後、3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) を1.4 gとtetraethyl orthosilicate (TEOS) 10.4 gの混合物を加えてさらに20分間攪拌した。

水溶液の攪拌を止めて60℃で一日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が

析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、 100°C で一夜乾燥してメソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を 600°C で6時間焼成して目的メソポーラスシリカを得た。

実施例5のメソポーラスシリカについて得られたX線回折パターンを図7に示す。図7中、 $2\theta = 1 \sim 5$ の領域に見られる三本の回折ピークはそれぞれ2d-Hexagonal p6mm構造の10、11と20に指数付けされるものである。このように、実施例5のメソポーラスシリカにおいて、2d-Hexagonal p6mm構造の二次元チャンネルが形成されていることが確認された。

また、実施例5のメソポーラスシリカについて得られた N_2 吸着等温線を図8、D-H法により求めた細孔分曲線を図9に示す。さらに、これらの測定結果に基づいて得られたBET比表面積、中心細孔直径および細孔容積はそれぞれ $795\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $498\text{ mm}^3/\text{g}$ および 2.3 nm あった。これらの結果から、実施例5のメソポーラスシリカにおいて、表面積が大きく且つ十分に均一な細孔構造が形成されていることが確認された。

Examples 6-12 and Comparative Examples 1-4

実施例1と同様な方法で、成分(B)と(C)とのモル比を変動させた結果を下記第1表に示す。この表において成分としては実施例1と同様に(A)はSDS、(B)はTEOS、そして(C)はAPTESを用いた。

第1表

	各成分のモル比			シリカ構造の規則性に関するコメント		
	成分 (A)	成分 (B)	成分 (C)	複合体	外殻	ポーラスシリカ
比較例1	0.1	0.0	1.0	× (沈殿物なし)	—	—
比較例2	0.1	0.1	0.9	× (沈殿物なし)	—	—
比較例3	0.1	0.2	0.8	△ (層状)	× (崩壊)	× (崩壊)
実施例6	0.1	0.3	0.7	○	○	○
実施例7	0.1	0.4	0.6	◎	◎	◎
実施例8	0.1	0.5	0.5	◎	◎	◎
実施例9	0.1	0.6	0.4	◎	◎	◎
実施例10	0.1	0.7	0.3	◎	◎	◎
実施例11	0.1	0.8	0.2	○	○	○
実施例12	0.1	0.9	0.1	○	○	○
比較例4	0.1	1.0	0.0	× (沈殿物なし)	—	—

○: 粉末X線ピークを有する。◎: 粉末X線ピークが特に鋭敏。

比較例4に明らかな様に本発明の基本物質である成分(C)が存在しない場合SDSの自己組織構造をテンプレートとする規則的なシリカ構造の生成は認められなかった。同様の結果は実施例4から成分(C)を除去した場合にも認められ規則的なシリカ構造の生成には成分(C)の塩基性シランであるAPTESが必須であった。

さらに、表の比較例1, 2, 3に認められるように成分(B)に対し成分(C)が余りに過剰である場合も規則的なシリカ構造の生成は認められなかった。

Example 13

Here we report a novel anionic surfactant templating route to mesoporous silica, which is different from the previous pathways. The organoalkoxysilane with quaternary ammonium organic group (N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-tributylammonium) has been used as the structure directing agent of zeolites ZSM-5 and ZSM-11 (H. X. Li, M. A. Camblor, M. E. Davis, *Macroporous Mater.* 3, 117 (1994)). Our approach is based on the co-structure-directing effect imparted with aminosilane or quaternized

aminosilane. We prove this effect by using 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS) or N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (cation denoted here as TMAPS) (Fig.10). The negatively charged head group of the anionic surfactants interacts with the positively charged ammonium site of APS and TMAPS electrostatically, through the neutralization of the various acids ($pK_a = 2-6$) and APS ($pK_b \approx 3.4$), and double decomposition of anionic surfactant salt and TMAPS quaternary ammonium salt, respectively (Fig.10). The alkoxysilane sites of APS and TMAPS are co-condensed with tetraalkoxysilane, e.g. tetraethoxysilane (TEOS), to be assembled subsequently to form the silica framework. The trimethylene groups of the APS and TMAPS covalently tether the silicon atoms incorporated into the framework to the cationic ammonium groups. It can be considered that proper CSDA(co-structure-directing agent)/anionic surfactant molar ratio could result in the pH of the system favorable for the condensation of alkoxysilane. Either secondary or tertiary aminosilane ($pK_b \approx 3.2-4.2$) can be substituted for APS.

This novel templating route produced well ordered novel structures, which have never been reported. The mesostructures possessed uniform pore diameters ranging from 2.0 to 6.2 nm. Typical anionic surfactant in the form of carboxylic acid and their salts, corresponding CSDA, synthesis conditions and obtained mesophases are listed in Table 2. Well-ordered AMS-n silicas have been synthesized in the pH range of 8.5-10.2 resulting

from the proper CDSA/anionic surfactant molar ratio. Obviously, the effective head-group area of anionic surfactant is decreased in the following order: N-acyl-glutamate > N-acyl-alanate > N-acyl-glycinate \approx carboxylate. The overall topology of mesostructure is determined by the geometry of the surfactant including chain length and head-group area. TMAPS with a large head-group has been found to be effective in forming the higher curvature mesophases. Sulfuric and phosphoric acid and their salt anionic surfactants have also led to ordered mesostructures in combination with either APS or TMAPS. The combination of sodium salts of anionic surfactants and APS (T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* Submitted) or that of amino acids and TMAPS resulted in disordered mesoporous silicas.

In a typical synthesis, a mixture of 4.16 g TEOS and 1.03 g TMAPS (50 % in methanol) was added to a mixture of 0.56 g of C₁₆AS (for the surfactants abbreviation, see Table 2) and 56 g of deionized water with stirring at 60 °C. After the mixture was stirred for 24 h, the mesostructured product formed was cured at 100 °C for 1-3 days. The products were filtered and dried at 333 K. The anionic surfactants were removed by exhaustive solid-liquid extraction using 15 vol. % H₂O/ethanol solutions at boiling temperature overnight to give the mesoporous materials with pendant amino or ammonium groups. Both of the anionic surfactants and the organics of the CSDA used were removed by calcination at 650 °C for 6 h.

Table 2. Synthesis conditions and obtained mesophases.

Surfactant	Gel composition*		pH value	Mesophase
Acid	APS/Sur	Si/Sur		
C ₁₂ GluA, C ₁₄ GluA, C ₁₈ GluA, C ₁₂ AlaA, C ₁₄ AlaA, C ₁₂ GlyA, C ₁₄ GlyA, C ₁₆ GlyA, C ₁₂ AA, C ₁₄ AA	2-8	15-20	8.9-9.5	AMS-2
C ₁₂ AlaA	0.75-1	6-7.5	9.2-9.4	AMS-4
C ₁₂ -C ₁₄ AlaA, C ₁₂ -C ₁₆ GlyA, C ₁₂ - C ₁₆ AA	1	3-5	~9.4	AMS-5
Sodium salt	TMAPS/Sur	Si/Sur	pH value	Mesophase
C ₁₂ GluS, C ₁₄ GluS, C ₁₂ AlaS, C ₁₂ GlyS, C ₁₂ AS C ₁₆ GluS, C ₁₈ GluS, C ₁₄ GlyS, C ₁₆ GlyS, C ₁₂ AlaS, C ₁₄ AlaS, C ₁₄ AS, C ₁₆ AS,	2 1 1	15 7.5 7.5		
			8.9-9.5	AMS-1
			8.9-9.5	AMS-2
			8.5-9.5	AMS-3

* The well-ordered AMS-n silicas have been synthesized with 1.0 weight % surfactants at 60 °C for 1 day.

C_nXY
 A: Free acid, S: Sodium salt
 Glu: L-Glutamic acid, Gly: Glycine, Ala: L-Alanine
 C_nH_{2n-1}O (C₁₂H₂₃O: N-Lauroyl, C₁₄H₂₇O: N-Myristoyl, C₁₆H₃₁O: N-Palmitoyl, C₁₈H₃₅O: N-Stearoyl)
 C_nAX
 AA: Free acid, AS: Sodium salt
 C_nH_{2n+1} (C₁₂H₂₅: Lauric, C₁₄H₂₉: Myristic, C₁₆H₃₃: Palmitic)

Fig. 11A shows the X-ray diffraction (XRD) pattern of calcined AMS-1 mesoporous silica (denoted as C₁₄GluS-AMS-1) synthesized with C₁₄GluS surfactant and TMAPS.

Three peaks in the range of $2\theta = 1.5\text{-}3^\circ$ and additional three weak peaks in the range of 3.5° to 6° were observed. These peaks can be indexed either by the cubic phase with unit cell parameter $a = 7.6 \pm 0.4$ nm or by the 3d-hexagonal phase with the unit cell parameters, $a = 5.4 \pm 0.4$ nm, and $c = 8.8 \pm 0.4$ nm. In the latter case, the c/a ratio is 1.65, which is close to the ideal c/a ratio of 1.633 for the hexagonal close-packed (hcp) structure of hard spheres. This material shows a uni-axial cylindrical disc (though some edges can be observed). Therefore, it is reasonable to assume that AMS-1 is 3d-hexagonal. Channels both perpendicular and parallel to the particle surface can be observed and the Fourier diffractograms (FD) suggests the presence of large ordered regions. The corresponding electron diffractogram (inset) is commensurate with 3d-hexagonal symmetry. It is interesting that the particle was surrounded by a layer of different orientation from the inner one, which may block the inner pore system and lead to a decrease in the surface area and pore volume (Table 3).

Table 3. Properties of AMS mesoporous silicas synthesized by anionic surfactants templating route.

Structure	Surfactant, CSDA	Unit cell* (nm)	Surface area (m ² g ⁻¹)†	Pore diameter‡ (nm)	Wall thickness (nm)
AMS-1 (3d-hexagonal)	C ₁₄ GluS, TMAPS	a = 5.4, c = 8.8	501	2.3	
AMS-2 (3d-cubic)	C ₁₂ GluA, APS	9.6	963	2.8	
AMS-3 (2d-hexagonal)	C ₁₆ AS, TMAPS(EX)§	8.1 (9.2)	387 (311)	5.2 (6.2)	2.9 (3.0)
AMS-4 (Bicontinuous 3d-cubic)	C ₁₂ AlaA, APS	13.1	760	4.0	

* Calculated from the XRD patterns. † Calculated by the BET method. ‡ Calculated from the adsorption branch of the N₂ isotherm by using the BJH method. § Extracted sample.

The XRD pattern of calcined AMS-2 mesoporous silicas (denoted as C₁₂GluA-AMS-2) synthesized by using C₁₂GluA and APS is shown in Fig. 11B. This sample shows two well-resolved sharp XRD diffraction peaks in the region of $2\theta = 1.5^\circ$ - 3.0° ; since the ratio of d-spacings of the two peaks is close to $2/\sqrt{5}$, these might be indexed to the 200 and 210 reflections ($a = 9.6 \pm 0.4$ nm), based on the cubic system.

When the longer-chain surfactants were used for the synthesis, 2d-hexagonal *p6mm* mesostructure (AMS-3) with a lower curvature, analogous to MCM-41, were obtained. The typical XRD pattern of the sample (denoted as C₁₆AS-AMS-3) synthesized by using

C_{16} AS with TMAPS are shown in Fig. 11C. It has been confirmed by EM observations that this sample is two-dimensional (not shown).

The monovalent acylaminoacid C_{12} AlaA resulted in the bicontinuous 3d-cubic phase (C_{12} AlaA-AMS-4) with APS/ C_{12} AlaA molar ratio of 1.0 (Fig.11D). Interestingly, bicontinuous 3d-cubic $Ia\bar{3}d$ phase analogous to MCM-48 was obtained with a low APS/ C_{12} AlaA molar ratio of 0.75.

A lamellar mesophase (AMS-5) was obtained from the C_{12} - C_{14} ALaA, C_{12} - C_{16} GlyA and C_{12} - C_{16} AA surfactant synthesis systems at high surfactant concentrations and low Si/surfactant molar ratios.

AMS silicas show unique structures with periodic modulations or unusual long-range periodicity. We consider that these modulations may be caused by the coexistence of micelles different in size and curvature possibility including local chirality, suggesting that more than one competing stabilization mechanisms are operative, and that more than one synthetic/mechanistic parameters are involved. The formation of local chiral structure seems to be the most possible reason for their structural modulations, since the novel structures of ASM-1, 2 and 4 were synthesized with the chiral organic surfactants. The formation of different micelle size and curvature can be explained in terms of the interaction of the surfactant molecule tails with APS, considering that ASM-2 and ASM-4 with periodic modulation have been synthesized with APS. The synthesis mechanism

is currently being studied by combining with HRTEM image contrast patterns.

All samples with a high periodicity mesostructure as suggested from XRD patterns show type IV isotherm. As shown in Fig.12, the samples synthesized with different surfactants exhibit sharp capillary condensation steps nitrogen adsorption isotherm, and consequently, narrow mesopore size distributions. The structural properties of the mesoporous silicas are listed in Table 3. The pore diameter and wall thickness is in the range of 2.0 to 6.2 nm and 2.4-3.1 nm (not all shown), respectively.

The ^{29}Si NMR spectrums of extracted $\text{C}_{16}\text{AS-AMS-3}$ silica have been measured (Fig. 13). The peaks at -63 ppm attributed to silicon atom that is bonded to carbon ($\text{T}^n = \equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$) (K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science*, **300**, 470 (2003)), and the peaks at -84, -100 and -110 ppm attributed to Q^2 , Q^3 and Q^4 silicons ($\text{Q}^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$), respectively, are observed. Thus, we conclude that the silicon atom in the aminosilane is located within the framework via co-condensation with TEOS. After calcinations of AMS-3 silica in air at 650 °C, the ^{29}Si NMR spectrum shows no resonance of T^n and the Q^3/Q^4 ratio decreased.

Attempts to prepare mesoporous silica either by using the simple primary, secondary or tertiary alkylamines in place of APS, or by using simple quaternary ammonium salts in place of TMAPS, in combination with TEOS, were not successful. These results demonstrate the effectiveness of the strategy using silanes with amino or quaternized

amino pendant as CSDA to initiate silica condensation at the surface of self-organised anionic surfactants.

[Effects of the Invention]

塩基性シランを用いることにより、従来報告例の無かったアニオン性界面活性剤ミセルによる構造規則性の高いメソポーラスシリカを初めて合成することに成功した。界面活性剤ミセルを用いた様々な金属酸化物のメソポーラスシリカの合成に新たなルートが加わることになり、メソポーラスシリカの合成の飛躍的な発展が期待できる。

CLAIMS

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるものであることを特徴とするアニオン界面活性剤ミセルによるメソポーラスシリカ作成用途の塩基性シラン。



上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基または水素原子を表わし、そして X は直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を示す。 R^4 が炭素原子数 0 の場合、成分 (C) の塩基性シランは 1 級、2 級および 3 級アミンに相当する。

【請求項 2】 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ複合体。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー
- (C) 塩基性シラン

【請求項 3】 該成分 (C) が請求項 1 記載の塩基性シランであることを特徴とする請求項 2 記載のメソポーラスシリカ複合体。

【請求項 4】 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ外殻。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー
- (C) 塩基性シラン

【請求項 5】 該成分 (C) が請求項 1 記載の塩基性シランであることを特徴とする請求項 4 記載のメソポーラスシリカ外殻。

【請求項 6】 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー

(C) 塩基性シラン

【請求項 7】該成分 (C) が請求項 1 記載の塩基性シランであることを特徴とする請求項 6 記載のメソポーラスシリカ。

【請求項 8】請求項 2 または 3 に示される (A)、(B) および (C) の成分を水またはこれと相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒中で混合することを特徴とする均一な大きさのメソ細孔を有するメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

【請求項 9】請求項 8 記載の方法で得られるメソポーラスシリカ複合体を酸性水溶液または水と相溶性のある有機溶媒あるいはその水溶液で洗浄して成分 (A) のアニオン界面活性剤を除去することを特徴とする該メソポーラスシリカ複合体の構造をテンプレートとするメソポーラスシリカ外殻の製造方法。

【請求項 10】請求項 8 記載の方法で得られるメソポーラスシリカ複合体を焼成することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項 11】請求項 9 記載の方法で得られるメソポーラスシリカ外殻を焼成することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

ABSTRACT

(A) アニオン界面活性剤、(B) シリケートモノマーおよび(C) 塩基性シランを水またはこれと相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒中で混合して均一な大きさのメソ細孔を有するメソポーラスシリカ複合体を得、このメソポーラスシリカ複合体を酸性水溶液または水と相溶性のある有機溶媒あるいはその水溶液で洗浄して成分(A)のアニオン界面活性剤を除去して該メソポーラスシリカ複合体の構造をテンプレートとするメソポーラスシリカ外殻を得、そしてメソポーラスシリカ複合体またはメソポーラスシリカ外殻を焼成することでメソポーラスシリカを得る。このようにしてシリケートモノマーと親和性の著しく低いアニオン界面活性剤ミセルによるメソポーラスシリカを合成することができる。